

Docket No.: 43888-309

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

|  |   |                        |
|--|---|------------------------|
| In re Application of                                     | : | Customer Number: 20277 |
|  | : |                        |
| Yuu INATOMI, et al.                                      | : | Confirmation Number:   |
|  | : |                        |
| Serial No.:  | : | Group Art Unit:        |
|  | : |                        |
| Filed: April 01, 2004                                    | : | Examiner:              |
|  | : |                        |
| For: ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE USING THE SAME | : |                        |

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. 2003-099989, filed April 3, 2003**

cited in the Declaration of the present application. A Certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY



Michael E. Fogarty  
Registration No. 36,139

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 MEF:prg  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: April 1, 2004**

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

43888-309  
Inatomi et al.  
April 1, 2004

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月 3日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-099989  
Application Number:

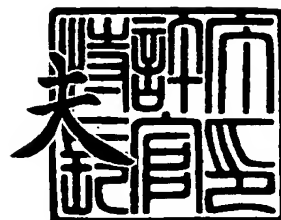
[ST. 10/C]: [JP 2003-099989]

出願人 松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

2003年12月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3105188

【書類名】 特許願

【整理番号】 2037140078

【提出日】 平成15年 4月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 稲富 友

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 嶋田 幹也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 美濃 規央

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 北條 伸彦

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100103355**【弁理士】****【氏名又は名称】** 坂口 智康**【選任した代理人】****【識別番号】** 100109667**【弁理士】****【氏名又は名称】** 内藤 浩樹**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 011305**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気化学素子

【特許請求の範囲】

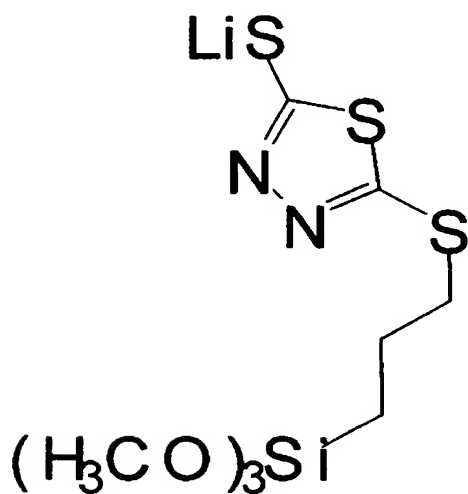
【請求項 1】 一对の電極と電解液とからなる電気化学素子において、前記電極は少なくとも活物質と基体を有し、前記活物質は反応部と結合部からなり、前記結合部と前記基体とが共有結合することを特徴とした電気化学素子。

【請求項 2】 前記共有結合が、 $(-Si-O_3-)$  結合、 $(-Ti-O_3-)$  結合から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とした請求項 1 記載の電気化学素子。

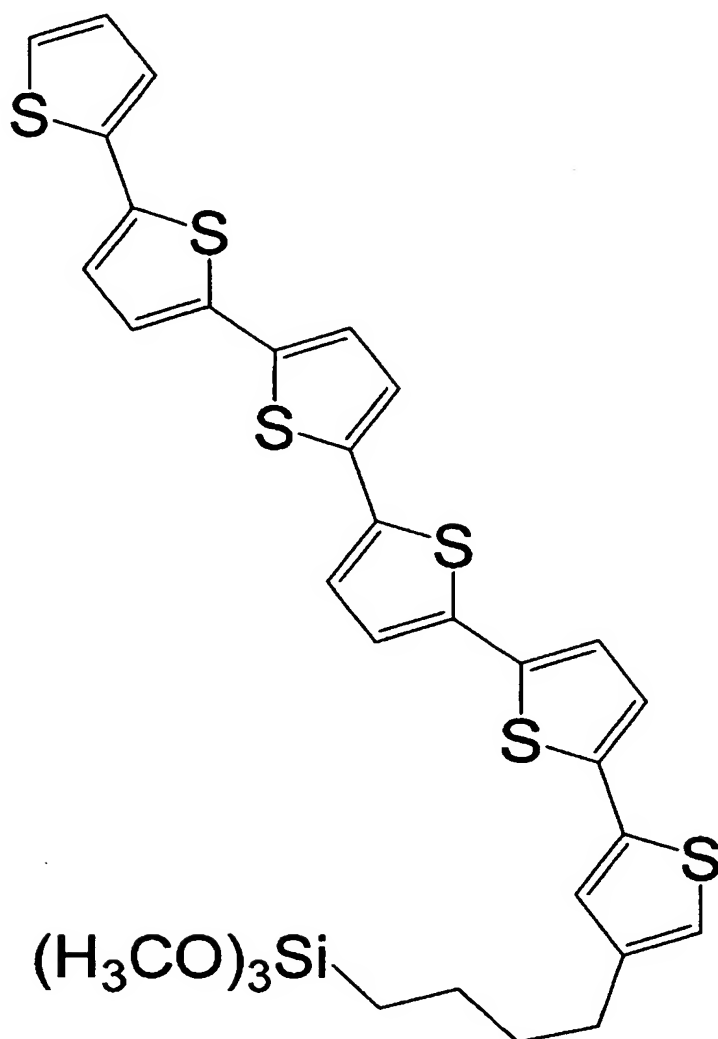
【請求項 3】 前記基体表面に共有結合した有機化合物が、分子内にチオール基を有することを特徴とした請求項 1 記載の電気化学素子。

【請求項 4】 前記基体表面に共有結合した有機化合物が、(化 1) または (化 2) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の電気化学素子。

【化 1】



## 【化 2】



【請求項 5】 基体は少なくとも金属、炭素材料、または導電性高分子から選ばれた 1 つであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 いずれかに記載の電気化学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はエネルギー密度が高く、サイクル特性の優れた電気化学素子を実現する新たな電気化学素子、およびその活物質に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の開発にともない、その電源の需要は非常に大きくなっている。

#### 【0003】

電池、なかでも、繰り返し充放電ができるリチウム二次電池は起電力が高く、高いエネルギー密度が得られ、電池の繰り返し使用が可能なため、携帯電子機器の電源として広範囲に用いられている。

#### 【0004】

しかし、携帯電子機器の小型軽量化、高機能化に伴い、電池の高エネルギー密度化、高出力化に対する要望もますます高まってきており、さらに高いエネルギー密度、高出力化を実現する電池、電気化学素子の出現が望まれている。

#### 【0005】

このような背景のもと、様々な取り組みが行われている。特に電極材料である正極材料、負極材料の高エネルギー密度化は、電池自体の高エネルギー密度化に直接的に結びつくために、正極、負極のそれぞれにおいて材料開発の取り組みが積極的に行われている。

#### 【0006】

近年、エネルギー密度が高くより軽量の電池を実現するために、有機化合物を電極材料に用いる検討が行われている。有機化合物は比重が  $1 \text{ g/cc}$  程度と軽く、現在リチウム二次電池材料として用いられているコバルト酸リチウムなどの酸化物と比較して体積あたりの重量は軽量となる。このためより軽量、高容量な電池を作製することが可能となる。

#### 【0007】

このような中、ジスルフィド結合を持つ有機化合物を電極材料に用いた二次電池が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。

#### 【0008】

このジスルフィド結合を有する有機化合物は、最も簡単には、 $M^+-S-R-S-M^+$ と表される。但し、Rは脂肪族あるいは芳香族の有機基、Sは硫黄、 $M^+$ はプロトンあるいは金属カチオンとする。この化合物は電気化学的酸化反応によりS-S結合を介して互いに結合し、



のような形でポリマー化する。こうして生成したポリマーは電気化学的還元反応により元のモノマーに戻る。この反応を充放電反応に用い、二次電池としているのである。

#### 【0009】

また、単体硫黄を電極材料に用いた検討も行われている（例えば、特許文献3）。単体硫黄は理論容量密度が1680mAh/gと非常に大きく、高容量正極材料として期待され、多く研究されている。

#### 【0010】

しかしどちらの場合も、高容量化という点は可能となったが、サイクル特性が悪いという問題があった。これは、硫黄系材料を用いた場合の酸化還元反応がジスルフィド結合の、解列・再結合を利用したもので、一度解列すると解列した分子は泳動してゆき、再結合する頻度が低くなるためである。この解列した分子は電極内を泳動し、電解液中にまで拡散してゆく。一度電解液中まで拡散した分子は再び電極内で電池反応をすることはできず、電解液に溶出した状態のままとなる。電極内で酸化還元反応を行なう活物質である分子の電解液中への溶出は、サイクル特性が悪いだけでなく、電池内内部短絡を引き起こすこととなり、致命的な問題となる。

#### 【0011】

このように、より軽量で高エネルギー密度の電池を作る取り組みの中で、有機化合物であるジスルフィド材料を正極活物質に用いる検討が行われ、理論的には高いエネルギー密度を有する二次電池を構成することが可能となったが、現実には、活物質の電解液中への溶出という課題により、実用化はされていない。

#### 【0012】

##### 【特許文献1】

米国特許第5,833,048号公報

##### 【特許文献2】

米国特許第2,715,778号公報

##### 【特許文献3】



米国特許第 5, 523, 179 号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら前記従来の構成では、有機化合物を電極材料に用いた軽量で高エネルギー密度の電気化学素子は、その活物質の電解液中への溶出によりサイクル特性が低いという問題がある。

【0014】

本発明は、この点を鑑みたものであり、活物質を電極内に固定化することで電解液への溶出を抑制し、サイクル特性を改善し、軽量で高エネルギー密度な電気化学素子を実現することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため本発明は、一対の電極と電解液とからなる電気化学素子において、前記電極は少なくとも活物質と基体を有し、前記活物質は反応部と結合部からなり、前記結合部と前記基体とが共有結合することを特徴とする。

【0016】

また、前記共有結合が、 $(-Si-O_3-)$  結合、または、 $(-Ti-O_3-)$  結合から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする。

【0017】

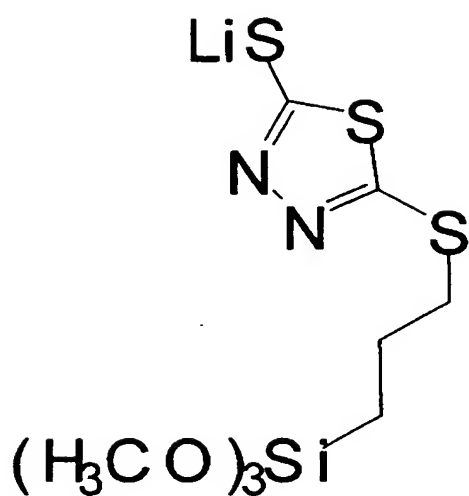
また、前記基体表面に共有結合した有機化合物が、分子内にチオール基を有することを特徴とする。また、前記基体表面に共有結合した有機化合物が、(化 3) または (化 4) で表される化合物であることを特徴とする。

【0018】

また、基体は少なくとも金属、炭素材料、または導電性高分子から選ばれた 1 つであることが好ましい。

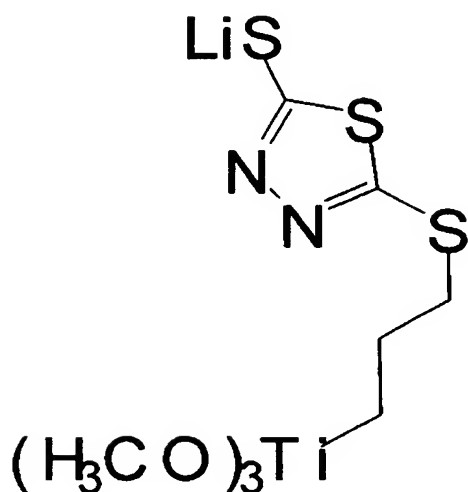
【0019】

【化 3】



【0020】

【化 4】



【0021】

【発明の実施の形態】

以下本発明を図面とともに詳細に説明する。

【0022】

(実施の形態 1)

本発明の電気化学素子は、正極、負極、電解液からなる電気化学素子において、正極、負極の少なくとも一方の活物質が電気化学的に酸化還元可能な有機化合物であり、前記有機化合物が導電性基体と化学結合を形成し、前記化学結合が、

(—Si—O<sub>3</sub>—) 結合、または、(—Ti—O<sub>3</sub>—) 結合であることを特徴とする。

#### 【0023】

この(—Si—O<sub>3</sub>—) 結合、(—Ti—O<sub>3</sub>—) 結合は一般式 R<sub>n</sub>SiX<sub>(4-n)</sub> であらわされる有機ケイ素化合物、一般式 R<sub>n</sub>TiX<sub>(4-n)</sub> であらわされる有機チタン化合物と、もう一方の基体上に存在する水酸基との脱ハロゲンまたは脱アルコール反応によって形成されるものとして知られている。

#### 【0024】

尚、本実施の形態で登場する R はアルキル基である。アルキル基は置換、無置換の場合があって、鎖状、環状または分岐状の場合がある。またアルキル基は 1 個以上の窒素、酸素、硫黄、ケイ素を含む場合がある。一方 X はハロゲン基またはアルコキシ基、アシロキシ基である。n は 1 ～ 3 の整数である。

#### 【0025】

この反応は例えば有機ケイ素化合物の場合以下の反応式で表される。

#### 【0026】



上記反応式の反応は基体表面上に多くの水酸基を有するガラス表面、炭素材料、アルミ、チタン等の金属表面上でも同様に進行させることができる。これらは特にガラス基体上への疎水性処理、ガラス繊維と樹脂との接着性を改善してガラス繊維強化樹脂 (FRP) を製造するような場合に良く知られている。

#### 【0027】

この反応は具体的には、表面上に水酸基が多数存在するガラス等の基体表面に RSiCl<sub>3</sub> を塗布することで、ガラス表面上の水酸基と有機ケイ素化合物とが縮合反応し、基体表面と前記有機ケイ素化合物との化学結合形成の反応が進行するというものである。

#### 【0028】

このようにして、ガラスなどの基体表面上に RSi—を固定化することができる。この反応機構を図 1 に示す。この図 1 はガラス基体上の水酸基とクロロシラン基を分子内に有する有機硫黄化合物との反応メカニズムを示した図である。

## 【0029】

この反応を用いることで、膜厚がnm程度と薄くかつ均一な有機コーティング膜をガラス基体11上、炭素材料上に形成することができる。そして固定化されるRSi-のR基にさまざまな機能を有する置換基を持たせることで、ガラス表面や炭素材料表面上にさまざまな機能を持たせることが可能となる。またこの反応は、脱水雰囲気下で溶媒に表面処理液を溶解させたものに基体を浸漬させるだけで進行するため非常に簡単に行うことができる。

## 【0030】

本発明は電気化学的に酸化還元反応が可能な有機化合物の一部にハロゲン基またはアルコキシ基を少なくとも有するシラン系またはチタン系部位を持たせ、活性炭などの炭素材料、アルミ、チタンなどの基体表面上に多くの水酸基を有する導電性基体とを混合し、縮合反応を進行させることで導電性基体上に電極反応部位を有する有機化合物、つまり電極活物質である有機化合物を固定化させることを目的としている。

## 【0031】

また、ガラス基体表面上への有機化合物の固定化と同様に、炭素材料、アルミ、チタンなどの微粒子表面上への有機化合物の固定化も可能である。

## 【0032】

実際には、電極反応部位とハロゲン基などの水酸基とが反応を行う部位を有する有機化合物を溶媒に溶解させ、ここに活性炭などの導電性基体を浸漬させることで簡単に行うことができ、縮合反応によって導電性基体上に有機化合物が固定化される。こうして作製した有機化合物が固定化された活性炭などの導電性基体が電極活物質となり、これに結着剤等を用いてペレット状に成型することで電極とすることができる。

## 【0033】

これまでに、有機化合物の電極内への固定化は、分子内にチオール部位を有する有機硫黄化合物の銅、金、銀表面上への自己集合膜形成の特性を利用したもの、炭素表面上に存在するカルボン酸基と分子内にアミノ基を有する有機化合物間で形成されるアミド結合による固定化などが提案されている。

## 【0034】

前出の分子内にチオール部位を有する有機硫黄化合物の銅、金、銀表面上への自己集合膜形成は、金属Mと有機硫黄化合物のチオール部位SHとが、M-S結合を形成することにより進行する。しかしこの結合は、2.0V (vs. Li/Li+) 以下の電位領域では容易に還元脱離してしまう。よって、電極活物質である有機化合物の固定化という点では安定な結合を作ることは困難である。

## 【0035】

また、炭素表面上に存在するカルボン酸基と分子内にアミノ基を有する有機化合物間で形成されるアミド結合による固定化は、熱安定性に乏しく、60℃付近で容易に分解してしまう。よってこの場合も電極活物質である有機化合物の固定化という点では安定な結合を作ることは困難である。

## 【0036】

一方、本発明による(—Si—O<sub>3</sub>—)結合、(—Ti—O<sub>3</sub>—)結合は熱的、化学的に非常に安定した、強固な結合を形成する。よってこの(—Si—O<sub>3</sub>—)結合、(—Ti—O<sub>3</sub>—)結合を電極活物質である有機化合物の固定化に用いることで、強固に有機化合物を固定化することが可能となる。

## 【0037】

基体材料である炭素材料としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック等や、またこれらに表面処理を行い、表面水酸基を多く持たせる処理を行った炭素材料を用いることができる。金属材料としては、アルミ、チタン、銅、ニッケル、ステンレス等や、またはこれらの微粒子を用いることができる。また導電性高分子としてはポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子、またはこれらの誘導体を用いることができる。

## 【0038】

なお電極内物質の構成材料の結着性を向上させるために、結着剤を用いてもよい。

## 【0039】

結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポ

リテトラフルオロエチレン、スチレンーブタジエン共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等を用いることができる。

#### 【0040】

正極集電体または負極集電体には、ニッケル、アルミニウム、金、銀、銅、ステンレス鋼、アルミニウム合金等からなる金属箔、金属メッシュ等を用いることができる。また、集電体上にカーボンなどを塗布することにより、電極の抵抗値を減少させたり、集電体に触媒効果をもたせたり、集電体と活物質とを化学的または物理的に結合させてもよい。

#### 【0041】

正極と負極の間にセパレータを介在させる場合には、セパレータに電解液を含浸させる。電解液は、溶媒および前記溶媒に溶解した溶質からなることが好ましい。また電解液自体をゲル化させてセパレータとしての機能を持たせてもよい。この場合、ポリアクリロニトリル、アクリレート単位またはメタクリレート単位を含む重合体、エチレンとアクリロニトリルとの共重合体等のマトリックスに電解液を含浸させることが好ましい。なお、マトリックスには架橋高分子を用いることが好ましい。

#### 【0042】

電解液の溶質としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属またはマグネシウムなどのアルカリ土類金属のハロゲン化物、過塩素酸塩およびトリフロロメタンスルホン酸塩に代表される含フッ素化合物の塩等が好ましい。具体的には、フッ化リチウム、塩化リチウム、過塩素酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸リチウム、四ホウフッ化リチウム、ビストリフロロメチルスルホニルイミドリチウム、チオシアン酸リチウム、過塩素酸マグネシウム、トリフロロメタンスルホン酸マグネシウム、四ホウフッ化ナトリウムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0043】

電解液の溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジ

メチルホルムアミド等の有機溶媒が好ましく用いられる。

#### 【0044】

また、電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 、ナトリウム／アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、無定形または低相転移温度 ( $T_g$ ) のポリエーテル、無定形フッ化ビニリデン-6 フッ化プロピレンコポリマー、異種高分のブレンド体、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。

#### 【0045】

##### 【実施例】

次に実施例を上げて本発明をより詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。各実施例では図2に示したようなコイン型の空気電池を作製して電池特性の評価を行った。評価方法は通常の二次電池の評価方法と同様に行った。以下に試験電極の作製方法、コイン型電池の作製方法および電池の特性評価について順次説明する。

#### 【0046】

##### (実施例1)

まず電極活物質である有機化合物の、導電性基体上への固定化処理について記載する。

#### 【0047】

電極活物質としては、(化3)を用いた。ヘキサデカン：クロロホルム（体積比4：1）100重量%に対し、(化3)を5重量%混合し処理液を作製した。この処理液100mLに120℃で10分間オゾン処理を行った活性炭10gを浸漬し、12時間攪拌を行った。オゾン処理は活性炭表面上に多く存在する官能基を水酸基とする目的で行った。

#### 【0048】

その後、ろ過することで活性炭と処理液を分離し、クロロホルム100mL中に活性炭を浸漬させ、1時間攪拌した。再びろ過を行い、クロロホルム100mL中に活性炭を浸漬させ、1時間攪拌を行うことで洗浄を行った。

#### 【0049】

これをろ過し、10時間真空乾燥を行うことで活性炭上に電極活物質である有機硫黄化合物の固定化を行った。これらの処理はすべてアルゴン雰囲気下、湿度-30度以下の条件下で行った。

#### 【0050】

活性炭上への電極活物質である有機化合物が固定化されているかについては分光学的手法を用いて確認を行った。固定化処理を行ったサンプルでは、活性炭のみの場合と比較してS-Hに由来する $2500\text{ cm}^{-1}$ 付近に、C-S-C結合に由来する $750\text{ cm}^{-1}$ 、 $1250\text{ cm}^{-1}$ 付近に、 $\text{CH}_2$ に由来する $3000\text{ cm}^{-1}$ 付近にそれぞれピークが観察された。したがって上記処理によって活性炭上に電極活物質である有機硫黄化合物が固定化されたことがわかる。

#### 【0051】

このようにして作製した電極活物質が固定化された活性炭を以下、正極活物質と記載する。

#### 【0052】

次にコイン型電池の作製方法を記載する。

#### 【0053】

上記正極活物質90重量%と結着剤としてポリテトラフルオロエチレンを10重量%の比率で混合し、鍊合した。十分鍊合した後、これを正極集電体22であるアルミ箔（厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ ）上に圧着し、圧延ローラーを用い合材厚みが $100\text{ }\mu\text{m}$ となるまで圧延した。これを $13.5\text{ mm}$ の円盤状に打ち抜いて正極合材23とした。負極はリチウム金属を $13.5\text{ mm}$ の円盤状に打ち抜き用いた。電解液はプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートを重量比1対1で混合したものに、 $1.0\text{ M/L}$ の濃度になるようにほうフッ化リチウムを溶解させたものを用いた。正極-負極間にはポリエチレン系セパレータを用いた。

#### 【0054】

正極側電池ケース21上に、上記のように作製した正極集電体22および正極合剤23を配置し、その上に、電解液を含浸させたセパレータ25および負極合剤24、負極集電体27を配置した。最後に負極側電池ケース26を配置し、封口した。



## 【0055】

作製したコイン型電池について、1.0 mAで、電圧範囲4.2 Vから2.5 Vまで放電を行い、放電容量 (mAh/g) を求めた。充放電試験は、温度20℃下で行った。またこれに続いて、1.0 mAで、電圧範囲2.5 Vから4.2 Vになるまで充電を行った。このとき得られた1、10、50、100サイクル目までの放電容量を(表1)に記載した。

## 【0056】

【表1】

|      | 理論容量<br>[mAh/g] | 放電容量[mAh/g] |         |         |          | 平均放電電圧<br>(E/V vs. Li/Li+) |
|------|-----------------|-------------|---------|---------|----------|----------------------------|
|      |                 | 1サイクル目      | 10サイクル目 | 50サイクル目 | 100サイクル目 |                            |
| 実施例1 | 138             | 135         | 135     | 133     | 134      | 2.81                       |
| 実施例2 | 69              | 69          | 68      | 68      | 68       | 2.75                       |
| 比較例1 | 350             | 250         | 120     | 10      | 10       | 2.85                       |

## 【0057】

(比較例1)

電極活物質として、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールを用いた。これに固定化処理は行わず、電極活物質20重量%と導電補助剤として活性炭70重量%、結着剤としてポリテトラフルオロエチレンを10重量%の比率で混合し、錬合した。十分錬合した後、これを正極集電体22であるアルミ箔(厚み20 μm)上に圧着し、圧延ローラーを用い、合材厚みが100 μmとなるまで圧延した。これを13.5 mmの円盤状に打ち抜いて正極合材23とした。

## 【0058】

正極合材の作製方法以外は、実施例1と同様の方法でコイン型電池を作製し評価を行った。このときえられた1、10、50、100サイクル目での放電容量を(表1)に記載した。

## 【0059】

(表1)の結果から、(—Si—O<sub>3</sub>—)結合、を用いて導電性基体である活性炭上に電極活物質である有機硫黄化合物を固定化した実施例1では充放電サイクル試験における、容量劣化はほとんど観察されなく、実施例1では100サイクル経過後にも、電解液中への活物質の溶出は観察されなかった。一方、導電性基体である活性炭上に電極活物質である有機硫黄化合物を固定化せず、混合だけ

を行った比較例 1 では、1 サイクル目では大きな放電容量が得られたが、その後大きく容量が減少し、50 サイクル後にはほとんど放電容量は観察されなかった。この 50 サイクル後の放電容量がほとんど観察されなくなった比較例 1 の電池を試験後分解したところ、電解液中への活物質である有機硫黄化合物の溶出が観察された。よって、比較例 1 では電極活物質の溶出によって充放電サイクルに伴う劣化が起きていることがわかる。

#### 【0060】

以上のことから、 $(-Si-O_3-)$  結合を用いて活性炭上へ電極活物質が固定化されていることがわかる。また  $(-Si-O_3-)$  結合は繰り返し充放電試験環境下においても十分に安定な結合であることもわかった。

#### 【0061】

このように、 $(-Si-O_3-)$  結合を用いて導電性基体と電極活物質である有機化合物を結合させ、固定化させることで、有機化合物を用いた電気化学素子の大きな課題であった、電極活物質の電解液中への溶出を抑制させることができる。その結果、有機化合物を電極活物質に用い、軽量かつ高エネルギー密度でサイクル特性に優れた電気化学素子を得ることができる。

#### 【0062】

##### (実施例 2)

次に  $(-Ti-O_3-)$  結合を用いて導電性基体上に活物質を固定化し、電極とした実施例について記載する。活物質として(化 4)を用いた事以外、固定化方法、電極作製方法、コイン電池作製方法、充放電試験は実施例 1 と同様に行った。

#### 【0063】

固定化処理を行ったサンプルでは、活性炭のみの場合と比較して、 $(S-H)$  に由来する  $2500\text{ cm}^{-1}$  付近に、 $(C-S-C)$  結合に由来する  $750\text{ cm}^{-1}$ 、 $1250\text{ cm}^{-1}$  付近に、 $CH_2$  に由来する  $3000\text{ cm}^{-1}$  付近にそれぞれピークが観察された。したがって上記処理によって活性炭上に電極活物質である有機硫黄化合物が固定化されたことがわかる。

#### 【0064】

このように作製した電極を用い、コイン型電池を作製して行った充放電試験結果を（表 1）に示す。

#### 【0065】

（—Si—O<sub>3</sub>—）結合を用いた場合と同様に、100 サイクル目までほとんど放電容量の減少は観察されなかった。このことから、（—Ti—O<sub>3</sub>—）結合を用いて、活物質を基体上に固定させることによって、活物質が電極外に溶出することなく、安定に繰り返し充放電が行えることがわかった。

#### 【0066】

##### 【発明の効果】

本発明の好ましい形態によれば、正極、負極、電解液からなる電気化学素子において、正極、負極の少なくとも一方の活物質が電気化学的に酸化還元可能な有機化合物であり、前記有機化合物が導電性基体と化学結合を形成し、前記化学結合が、（—Si—O<sub>3</sub>—）結合、または（—Ti—O<sub>3</sub>—）結合を用いることから、電極活物質を電極内に固定化することが可能となる。課題である活物質の溶出による電池内内部短絡、サイクル劣化は抑制され、結果、エネルギー密度が高く、サイクル特性の優れた電気化学素子を得ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

基体上の水酸基とクロロシラン基を分子内に有する有機硫黄化合物との反応メカニズムを示した図

##### 【図 2】

本発明の実施例で作製したコイン型電池の縦断面図

##### 【符号の説明】

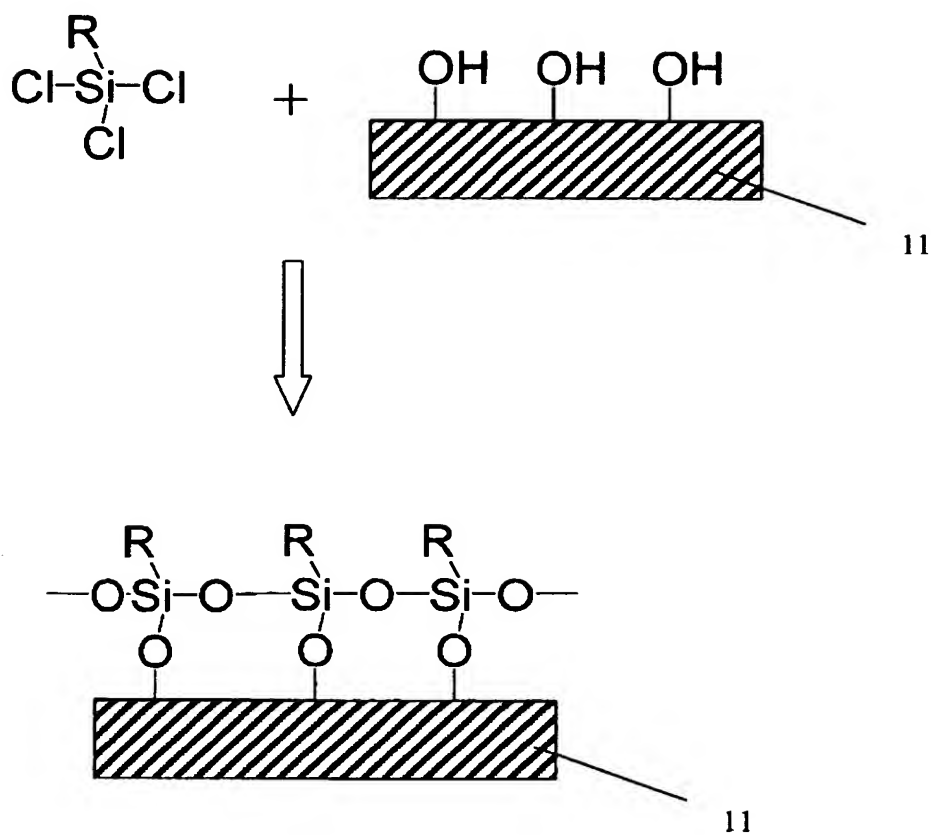
- 1 1 ガラス基体
- 2 1 正極側電池ケース
- 2 2 正極集電体
- 2 3 正極合剤
- 2 4 負極合剤
- 2 5 セパレータ

2 6 負極側電池ケース

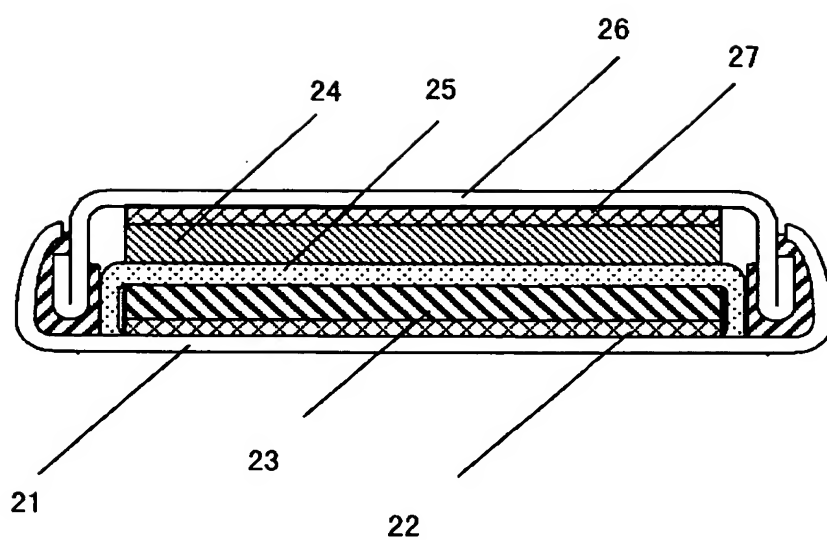
2 7 負極集電体

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 さらなる軽量化、高エネルギー密度化が期待できる有機化合物を電極活物質に用いる検討はこれまでに多く行われている。しかし、充放電サイクルに伴い、活物質が電解液に溶解する等の問題があり、そのためサイクル特性が悪いという問題を有していた。

【解決手段】 活物質である有機化合物を導電性基体と化学結合を形成させることによって固定化させる。有機化合物と導電性基体との固定化は、 $(-Si-O_3-)$  結合、 $(-Ti-O_3-)$  結合を用いることから、熱的、化学的に非常に安定である。この方法で活物質である有機化合物を導電性基体上に固定化することにより、充放電サイクルに伴う活物質の電解液中への溶出を抑制することができる。エネルギー密度が高く、高サイクル特性を有する電気化学素子を得ることができる。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 3 - 0 9 9 9 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社